

FUEL ELECTRODE OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS FILM FORMING METHOD

Publication number: JP8213028

Publication date: 1996-08-20

Inventor: NAGATA MASAKATSU; ONO MIKIYUKI; IWAZAWA TSUTOMU; YAMAOKA SATORU

Applicant: FUJIKURA LTD

Classification:

- international: **H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12; H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12; (IPC1-7): H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12**

- European:

Application number: JP19950041327 19950206

Priority number(s): JP19950041327 19950206

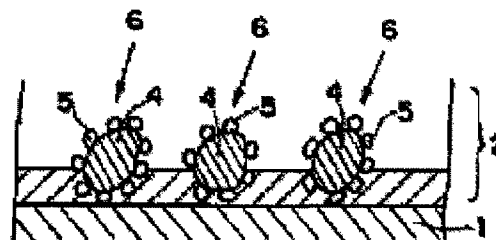
[Report a data error here](#)

Abstract of JP8213028

PURPOSE: To provide a fuel electrode whose characteristics are improved.

CONSTITUTION: A fuel electrode 2 and an air electrode are arranged by sandwiching solid electrolyte 1 mainly composed of zirconia.

Material powder 6 formed by joining particles 5 composed of either one or more kinds among ceria materials such as CeO_2 , $(\text{CeO}_2)_{1-X}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_X$, $(\text{CeO}_2)_{1-X}(\text{La}_2\text{O}_3)_X$ and $(\text{CeO}_2)_{1-X}(\text{Y}_2\text{O}_3)_X$ to a particle 4 of nickel or a nickel oxide, is stuck to the surface of the solid electrolyte, and is formed as a film of a porous structure having a prescribed thickness.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213028

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M | 4/86 | T | | |
| | 4/88 | T | | |
| | 8/02 | E | | |
| | 8/12 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-41327

(22) 出願日 平成7年(1995)2月6日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 永田 雅克

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

(72) 発明者 小野 幹幸

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

(72) 発明者 岩澤 力

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 丈夫

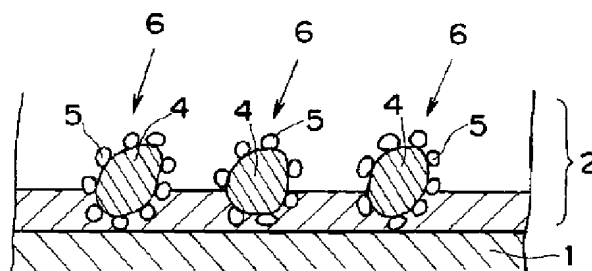
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料電極とその成膜方法

(57) 【要約】

【目的】 特性が向上した燃料電極を提供する。

【構成】 ジルコニアを主体とする固体電解質1を挟んで燃料電極2と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極2において、ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子4に Ce O_2 , $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{Sm}_2 \text{O}_3)_x$, $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{La}_2 \text{O}_3)_x$, $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{Y}_2 \text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子5が接合されてなる材料粉末6が、前記固体電解質の表面に付着されて、所定厚さの多孔構造の膜に形成された。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に、下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子が結合されてなる材料粉末が、前記固体電解質の表面に付着されて、所定厚さの多孔構造の膜に形成されたことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

セリア系材料： Ce O_2 ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{M}_2 \text{ O}_3)_x$ 、ただし M は希土類元素 10

【請求項 2】 前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に結合されるセリア系材料の粒子の量を、前記固体電解質から厚さ方向に離れるにしたがって順次少なくして、傾斜化した多孔構造の膜に形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項 3】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に、下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子と前記固体電解質の材料からなる粒子とが接合されてなる材料粉末が、前記固体電解質の表面に付着されて、所定厚さの多孔構造の膜に形成されたことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

セリア系材料： Ce O_2 ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{M}_2 \text{ O}_3)_x$ 、ただし M は希土類元素 20

【請求項 4】 前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に接合される固体電解質の材料からなる粒子の量を、前記固体電解質から厚さ方向に離れるにしたがって順次少なくして、傾斜化した多孔構造の膜に形成されたことを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。 30

【請求項 5】 前記セリア系材料の粒子の量を、厚さ方向の中央部分で多くし、かつ該中央部分から厚さ方向に離れるにしたがって順次少なくして、傾斜化した多孔構造の膜に形成されたことを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項 6】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法において、

前記固体電解質にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させ、この粒子の外周に下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子を化学蒸着法もしくは電気化学蒸着法により蒸着させて、多孔構造の薄膜に形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法。

セリア系材料： Ce O_2 ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{M}_2 \text{ O}_3)_x$ 、ただし M は希土類元素 40

2

【請求項 7】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法において、

前記固体電解質にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させ、この粒子の外周に下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子を化学蒸着法もしくは電気化学蒸着法により蒸着させ、その後、ニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させるとともに、上記手順を繰り返して、所定の厚さの多孔構造の薄膜に形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法。

セリア系材料： Ce O_2 ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{M}_2 \text{ O}_3)_x$ 、ただし M は希土類元素

【請求項 8】 前記セリア系材料の蒸着時間を、固体電解質側で長くするとともに、燃料電極の表面側で短くしたことを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法。

【請求項 9】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法において、

前記固体電解質にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させ、この粒子の外周に下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子を化学蒸着法もしくは電気化学蒸着法により蒸着させ、その後、前記固体電解質の材料からなる多孔構造の薄膜を化学蒸着法もしくは電気化学蒸着法により蒸着させ、この薄膜にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させるとともに、上記手順を繰り返して、所定の厚さの多孔構造の薄膜を形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法。

セリア系材料： Ce O_2 ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x} (\text{M}_2 \text{ O}_3)_x$ 、ただし M は希土類元素

【請求項 10】 前記固体電解質の材料の蒸着時間を、固体電解質側で長くし、かつ燃料電極の表面側で短くしたことを特徴とする請求項 9 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法。

【請求項 11】 前記セリア系材料の蒸着時間を、固体電解質側および燃料電極の表面側で短くし、かつ燃料電極の厚さ方向の中央部分で長くしたことを特徴とする請求項 9 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、酸素イオン透過性のある固体電解質を介して酸化・還元反応を生じさせて起電力を得る固体電解質型燃料電池に関し、特にその燃料電極に関するものである。

【0002】

【従来技術】 この種の燃料電池は、図 6 に模式的に示すように、薄膜状の固体電解質 1 を挟んだ両側に、多孔 50

質膜である燃料電極2と空気電極3とを形成したものであり、燃料電極2側を流れる燃料ガス（水素ガス、一酸化炭素ガス等）と空気電極3側を流れる酸素を含む気体（例えば空気）中の酸素とが、固体電解質1を介して電気化学的に反応することにより、各電極2、3を介して起電力を得ることができる。

【0003】すなわち空気は空気電極3の内部を固体電解質1の表面にまで拡散し、その空気に含まれる酸素がイオン化して固体電解質1の内部を酸素イオンの濃度差に起因して、燃料電極2側に移動する。また燃料電極2側では、水素ガスが燃料電極2の内部を固体電解質1の表面にまで拡散し、ここで固体電解質1を通して移動してきた酸素と反応する。このような水素と酸素との電気化学的な反応により生じる起電力が各電極2、3を介して外部に取り出される。

【0004】上記の反応は、固体電解質1の活性度が優れる1000℃程度の高温度で行われるので、固体電解質1としては、酸素イオン透過性に優れることは勿論、高温安定性に優れ、かつ導電性がないなどの特性が要求される。そのため従来では、イットリアやカルシアで安定化したジルコニア（YSZあるいはCSZ）が固体電解質として使用されている。

【0005】また、空気電極3は、強い酸化性雰囲気に置かれるから、電子伝導度および酸素イオン伝導度が高くかつ分極を生じにくいこと、あるいは固体電解質1との熱膨張率の差が小さいことなどのほかに、耐酸化性に優れていることが要求される。そこで従来では、空気電極3をペロブスカイト型ランタン系複合酸化物によって形成している。

【0006】さらに、燃料電極2は、起電力を外部に取り出すための電極であるから、電子伝導度が高くかつ分極を生じにくいことのほかに、高温の還元雰囲気に曝されるから、高温での安定性が要求され、また固体電解質1との間の熱応力やこれに起因する剥離を防止するために、熱膨張率が固体電解質1の熱膨張率に近いことが望まれる。

【0007】現在、これらの諸要求を満たすために、ニッケル（Ni）や酸化ニッケル（NiO）のサーメットや、重量割合にして4：6～6：4のNi／YSZやNiO／YSZのサーメットを燃料電極として採用している。ここで、NiOは高温の還元雰囲気に曝されてNiになることにより、導電性を有するようになっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような固体電解質型燃料電池を長時間高温状態で使用していると、燃料電極2に焼結（シンタリング）が進行することにより、Ni（融点約1450℃）が凝集してしまう。

【0009】この結果、この燃料電極の多孔質構造が次第に崩壊して、この燃料電極2の燃料ガス透過性が低下

し、また、燃料電極2の電子伝導率も低下し、かつ燃料電極2の反応有効面積が減少し、分極抵抗が増大するという様々な問題がある。そこで最近では、固体電解質型燃料電池の燃料電極として求められる条件をより満足させることができる燃料電極の開発が望まれている。

【0010】この発明は、上記の要望に応えるべくなされたものであって、特性が向上した固体電解質型燃料電池の燃料電極とその成膜方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載された発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に、 CeO_2 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子が結合されてなる材料粉末が、前記固体電解質の表面に付着されて、所定厚さの多孔構造の膜に形成されたことを特徴とするものである。

【0012】このとき、請求項2に記載された発明は、前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に結合されるセリア系材料の粒子の量を、前記固体電解質から厚さ方向に離れるにしたがって順次少なくして、傾斜化した多孔構造の膜に形成されたことを特徴とするものである。

【0013】また、請求項3に記載された発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に、 CeO_2 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子と前記固体電解質の材料からなる粒子とが接合されてなる材料粉末が、前記固体電解質の表面に付着されて、所定厚さの多孔構造の膜に形成されたことを特徴とするものである。

【0014】このとき、請求項4に記載された発明は、前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子に接合される固体電解質の材料からなる粒子の量を、前記固体電解質から厚さ方向に離れるにしたがって順次少なくして、傾斜化した多孔構造の膜に形成されたことを特徴とするものである。

【0015】さらに、請求項5に記載された発明は、前記セリア系材料の粒子の量を、厚さ方向の中央部分で多くし、かつ該中央部分から厚さ方向に離れるにしたがって順次少なくして、傾斜化した多孔構造の膜に形成されたことを特徴とするものである。

【0016】また、請求項6に記載された発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気

電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法において、前記固体電解質にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させ、この粒子の外周に、 CeO_2 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子を化学蒸着法(CVD法)もしくは電気化学蒸着法(EVD法)により蒸着させて、多孔構造の薄膜を形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法である。

【0017】また、請求項7に記載された発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法において、前記固体電解質にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させ、この粒子の外周に、 CeO_2 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子を化学蒸着法もしくは電気化学蒸着法により蒸着させ、その後、ニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させるとともに、上記手順を繰り返して、所定の厚さの多孔構造の薄膜を形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法である。

【0018】このとき、請求項8に記載された発明は、前記セリア系材料の蒸着時間を、固体電解質側で長くするとともに、燃料電極の表面側で短くしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法である。

【0019】また、請求項9に記載された発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法において、前記固体電解質にニッケルもしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させ、この粒子の外周に、 CeO_2 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_x$ 、 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上からなる粒子を化学蒸着法(CVD法)もしくは電気化学蒸着法(EVD法)により蒸着させ、その後、前記固体電解質の材料からなる多孔構造の薄膜を化学蒸着法もしくは電気化学蒸着法により蒸着させ、この薄膜にニッケル

もしくは酸化ニッケルからなる粒子を付着させるとともに、上記手順を繰り返して、所定の厚さの多孔構造の薄膜を形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法である。

【0020】このとき、請求項10に記載された発明は、前記固体電解質の材料の蒸着時間を、固体電解質側

で長くし、かつ燃料電極の表面側で短くしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極の成膜方法である。

【0022】

【作用】この発明による燃料電極では、ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子とセリア系材料の粒子とが確実に接合するよう構成されているため、この部分においても電極反応が行われる。

10 【0023】具体的には、セリア系材料は、酸素イオン透過性に優れているため、このセリア系材料とニッケルもしくは酸化ニッケルとが接合し、かつ燃料ガスと接触する部分においても酸化・還元反応が生じる。すなわち、電極反応部分が拡大されるため、燃料電極の活性が良好になり、分極が低減される。

20 【0024】このとき、ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子と、融点が高いセリア系材料(例えば、 CeO_2 の融点は約2600℃)の粒子とが接合しているため、ニッケルもしくは酸化ニッケルのシタリングが防止、すなわち燃料電極の多孔質構造の崩壊が防止される。

【0025】特に、請求項6ないし請求項11に記載した発明による燃料電極では、蒸着法に特有の骨格構造がニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子を保持するようになっているため、燃料電極の多孔質構造の寿命特性がさらに向上する。

30 【0026】また、請求項1および請求項2および請求項6ないし請求項8に記載した発明による燃料電極において、ニッケルもしくは酸化ニッケルと固体電解質材料との間にはセリア系材料が存在している。このセリア系材料は、その線膨張係数(例えば、 CeO_2 ならば $12.0 \times 10^{-6}/\text{K}$)が、固体電解質材料の線膨張係数(例えば、YSZならば $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$)とニッケルの線膨張係数($16.0 \times 10^{-6}/\text{K}$)との間に位置しているため、この表面改質材料は熱的整合性が整えられているため、燃料電極のクラックや剥離現象等が防止される。

40 【0027】さらに、請求項2および請求項4および請求項5および請求項8および請求項10および請求項11に記載した発明による燃料電極によれば、セリア系材料の線膨張係数と固体電解質材料の線膨張係数とニッケルの線膨張係数の関係で、固体電解質部分と電極部分との熱整合性が整えられ、燃料電極のクラックや剥離現象等が防止される。

【0028】また、請求項3ないし請求項5および請求項9ないし請求項11に記載した発明による燃料電極によれば、固体電解質と燃料電極との接合が、固体電解質の材料による同種結合により行われるため、強固なものにされる。

【0029】

50 【実施例】この発明の実施例につき添付図面を参照しな

から説明する。この燃料電極2は、一般的な固体電解質型燃料電池の燃料電極と同様に、安定化ジルコニア（YSZもしくはCSZ）からなる固体電解質層の表面に多孔構造の薄膜状に形成される。

【0030】まず、請求項1および請求項2に記載した発明の第1実施例を図1に基づいて説明する。図1に示す燃料電極2は、Niを主体とする核4の外周にセリア系材料、例えばCeO₂からなる微粒子5が接合されてなる表面改質粉6を、固体電解質1の上にスラリー法、溶射法等により付着させた後、電気化学蒸着法（EVD法）もしくは化学蒸着法（CVD法）によりYSZを成長させて固定している。そして、前記表面改質粉6の付着およびYSZの成長を繰り返して、燃料電極2を所定の厚さに形成している。

【0031】このとき、表面改質粉6の外周部に接合されているCeO₂の微粒子5をEVD法により成長させることにより、表面改質粉6におけるCeO₂の割合を適宜変更することができる。

【0032】上記のように形成された燃料電極2では、NiとCeO₂とが確実に接合されているので、この部分でも電極反応が生じ、分極が低減されるようになっている。また、Niの粒子4同士の間にはCeO₂の微粒子5および成長したYSZが存在するようになるため、Niの凝集は有効に防止されるようになっている。さらに、この燃料電極2と固体電解質1との結合は、Ni-CeO₂-YSZとの順番で結合されているため、熱的整合性が整えられており、燃料電極2を構成する表面改質粉6の脱落等が防止されている。

【0033】さらに、燃料電極2を所定の厚さに形成するとき、EVD法によるYSZやCeO₂の成長時間を調節すれば、燃料電極2に傾斜機能を持たせることができる。例えば、固体電解質層1側において、YSZの成長時間を長くし、燃料電極2の表面側において、YSZの成長時間を短くすると、固体電解質層1と燃料電極2との熱的整合性を高め、これらの境界面での熱応力の減少を図り、燃料電極2の剥離現象やクラックの発生が防止される。

【0034】さらに、燃料電極2の厚さ方向での中央部分におけるCeO₂の成長時間を長くし、固体電解質層1側および燃料電極2の表面側においてCeO₂の成長時間を短くすると、より熱整合性が高められる。

【0035】つぎに、請求項1および請求項2に記載した発明の第2実施例を図3に基づいて説明する。図3に示す燃料電極2は、Niの粒子4にCeO₂の粒子5を接合して形成した造粒粉8を、固体電解質1の上にスラリー法、溶射法等により付着させた後、EVD法によりYSZを成長させて固定している。

【0036】したがって、図1で説明した第1実施例と同様に、Niの粒子4の間には、CeO₂の粒子5ならびにYSZが存在し、Niの凝集は防止されている。当

然、第1実施例と同様に所定の厚さの燃料電極2にする際、燃料電極2に傾斜機能を持たせ、燃料電極2の剥離現象やクラックの発生を防止することができる。

【0037】つぎに、請求項3ないし請求項5に記載した発明の実施例（以下、第3実施例という。）を図2に基づいて説明する。この第3実施例による燃料電極2は、Niを主体とする核4の外周に、CeO₂の微粒子5とYSZの微粒子7とが接合されてなる表面改質粉6から構成されたものである。

【0038】この場合、表面改質粉6と固体電解質1との結合は、YSZ同士による同種結合になるため、燃料電極2と固体電解質1との接合をより強固なものとすることができる。当然、上記説明した第1実施例および第2実施例と同様に所定の厚さの燃料電極を形成することができ、傾斜機能を持たせることもできる。

【0039】勿論、上記説明した第2実施例と同様に、Niの粒子にCeO₂の粒子とYSZの粒子とが接合された造粒粉により燃料電極を構成することもできる。

【0040】上記説明した燃料電極の構造は、他の方法によっても得ることができる。例えば、固体電解質層1の表面にまずNiの粒子4をスラリー法や溶射法等により付着し、このNiの粒子4の外周部に、例えばCeO₂の微粒子5を例えばEVD法により付着させることにより、図1に示した燃料電極2は形成され得る。この場合、Niの粒子4同士の間には、CeO₂の微粒子5が蒸着法に特有の骨格構造で配設されるようになっているため、Niの凝集が有効に防止される。

【0041】このとき、図4に示すように、上記のように形成されたNiの粒子4とCeO₂の微粒子5とから多孔構造の薄膜2aの上に、さらに、Niの粒子4を付着して、このNiの粒子4の外周部にCeO₂の微粒子5を配設するように付着して、所定の厚さの燃料電極2を構成することもできる。このように形成された燃料電極2では、電極反応が行われる部分が厚さ方向により広げられるため、電極の活性化が図られるとともに、分極が低減される。

【0042】この場合、CeO₂の微粒子5の蒸着時間を、固体電解質側で長くするとともに、燃料電極の表面側で短くすると、固体電解質層1と燃料電極2との熱整合性が整えられるので、燃料電極の剥離現象等が防止される。

【0043】また、図5に示すように、固体電解質層1の表面に形成されたNiの粒子4とCeO₂の微粒子5とからなる多孔構造の薄膜2aの上に、YSZの粒子からなる多孔構造の薄膜2bをEVD法により形成してから、Niの粒子4を付着して、このNiの粒子4の外周部にCeO₂の微粒子5をEVD法により配設、さらにYSZからなる薄膜2bを順次形成して、所定の厚さの燃料電極2を構成することもできる。

【0044】ここで、CeO₂やYSZの蒸着時間を調

9

10

節すると、燃料電極2に傾斜機能を付加することができる。例えば、固体電解質層1側、すなわち、燃料電極2の下層側において、YSZの蒸着時間を長くしてYSZからなる薄膜2bを厚く形成するとともに、燃料電極2の上層側すなわち表面側において、YSZの蒸着時間を短くしてYSZからなる薄膜2bを薄く形成すると、固体電解質層1と燃料電極2との熱整合性を高めることができ、燃料電極2の剥離現象やクラックの発生等を防止される。

【0045】また、燃料電極2の厚さ方向での中央部分におけるCeO₂の蒸着時間を長くするとともに、燃料電極2の下層側および上層側においてCeO₂の蒸着時間を短くすることもできる。このように形成された燃料電極2では、CeO₂の線膨張係数(12.0×10⁻⁶/K)が、YSZの線膨張係数(10.5×10⁻⁶/K)とNiの線膨張係数(16×10⁻⁶/K)との間に位置しているため、より熱整合性が高められる。

【0046】なお、上記実施例ではいずれも、Niに代えて酸化ニッケル(NiO)の粒子を用いることができ、固体電解質材料としてYSZに代えてカルシア安定化ジルコニア(CSZ)を使用することができ、またCeO₂に代えて他のセリア系材料、具体的には(CeO₂)_{1-x}(Sm₂O₃)_x、(CeO₂)_{1-x}(La₂O₃)_x、(CeO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x等を使用することができる。また、電気化学蒸着法(EVD法)に代えて化学蒸着法(CVD法)を用いて、YSZおよびCeO₂を配設することもできる。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、この発明による燃料電極によれば、ニッケルもしくは酸化ニッケルとセリア系材料との接合部においても電極反応が発生するため、電極の活性を良好にすることができ、分極も低減される。

【0048】このとき、ニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子は、融点が高いセリア系材料の粒子とが接合して

いるため、ニッケルもしくは酸化ニッケルの焼結・凝集が抑制もしくは防止される。その結果、燃料電極の寿命特性が向上、すなわち固体電解質型燃料電池の発電能力を長期間に亘って良好に維持することができる。

【0049】特に、請求項6ないし請求項11に記載した発明による燃料電極では、蒸着法に特有の骨格構造がニッケルもしくは酸化ニッケルの粒子を保持しているため、燃料電極の多孔質構造の寿命特性がさらに向上する。

【0050】また、請求項1および請求項2および請求項4ないし請求項8および請求項10および請求項11に記載した発明による燃料電極によれば、固体電解質部分と電極部分との熱整合性が整えられているので、燃料電極の剥離現象やクラック等が防止される。

【図面の簡単な説明】

【図1】ニッケルの粒子をセリア系材料によって表面改質した粉により形成された燃料電極の一例を示す断面図である。

【図2】図1に示した表面改質粉の別の態様を示す断面図である。

【図3】ニッケルの粒子とセリア系材料粒子とを接合させた造粒粉の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】この発明の燃料電極の一例を模式的に示す断面図である。

【図5】図4に示した燃料電極とは別の態様の燃料電極を模式的に示す断面図である。

【図6】固体電解質型燃料電池の原理的な構造を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

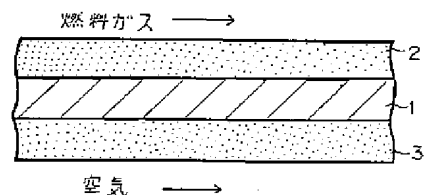
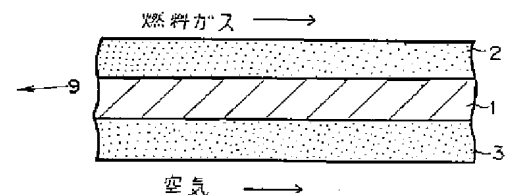
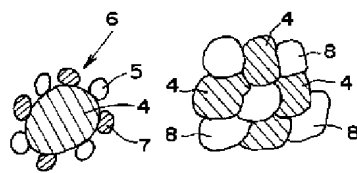
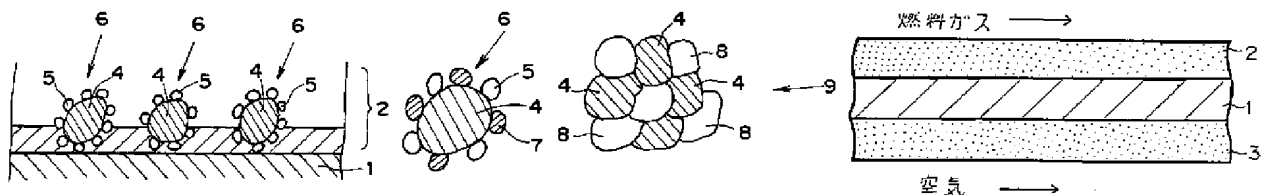
1…固体電解質、 2…燃料電極、 2a…Niの粒子とCeO₂の粒子とからなる薄膜、 2b…YSZからなる薄膜、 4…Niの粒子、 5…CeO₂の粒子、 6…表面改質粉、 7…YSZの粒子、 8…造粒粉。

【図1】

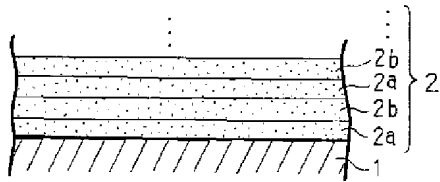
【図2】

【図3】

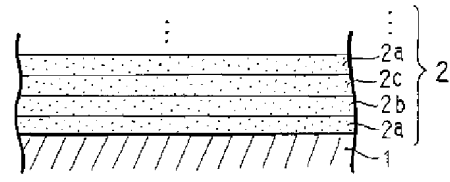
【図6】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山岡 悟
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内